

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 34 854 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:  
**C 25 D 11/22**  
C 25 D 11/08  
C 25 D 11/10

⑳ Aktenzeichen: P 40 34 854.7  
㉔ Anmeldetag: 2. 11. 90  
㉕ Offenlegungstag: 16. 5. 91

**COPY**

DE 40 34 854 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

08.11.89 US 433498

⑦① Anmelder:

Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

⑦② Erfinder:

Patel, Pinakin, Fort Mill, S.C., US

⑤④ Verfahren zum elektrolytischen Färben von Aluminium und Aluminiumlegierungen

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, welches die folgenden Stufen umfaßt:

(a) Anodisieren eines Werkstückes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung in einer wäßrigen stark sauren Elektrolytlösung unter Anwendung von Gleichstrom, wobei eine poröse anodische Oxidschicht von mindestens 3 Mikron Dicke gebildet wird;

(b) Behandlung des anodisierten Werkstückes mit Wechselstrom in einer wäßrigen stark sauren Elektrolytlösung, welche eine organische Carbonsäure mit mindestens einer reaktiven Gruppe am C-Atom in  $\alpha$ -Position enthält; und

(c) übliches elektrolytisches Färben unter Anwendung von Wechselstrom,

wird eine gesuchte Auswahl von hellen bis mittleren Farbtönen auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen bereitgestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens, die zu tiefen Farbtönen insbesondere im blauen bis blaugrauen Farbbereich führt, werden auf verschiedenen Stufen des Verfahrens eine bis mehrere stromlose Wartezeiten eingehalten. Außerdem kann durch eine Vorbehandlung mit Gleichstrom vor dem elektrolytischen Färben unter Einwirkung von Wechselstrom eine Verbesserung betreffend die Farbregelmäßigkeit erwirkt werden.

Die auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen erhaltenen Färbungen sind insbesondere wertvoll unter dem Aspekt des Einsatzes in der Architektur.

DE 40 34 854 A 1

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Dem Anodisierschritt können an sich übliche Vorbehandlungen des Aluminium-Werkstückes vorangehen, wie etwa Abspülen und Entfetten z. B. mit heißem Trichloräthylen oder mit Trinatriumphosphat, und Ätzen z. B. mit kaustischer Soda.

Das Anodisieren wird nach an sich bekannter Methode durchgeführt. Das Aluminium-Werkstück, das so angebracht ist, daß es als Anode der Stromquelle fungiert, wird in das Elektrolytbad getaucht zusammen mit einer anderen Metallquelle, vorzugsweise Aluminium, oder Graphit, welche die Kathode bildet. Zeit und Bedingungen, bei welchen Gleichstrom durchgeleitet wird, werden so gewählt, daß eine geeignete anodische Oxidschicht gebildet wird.

Das Anodisierbad enthält einen wäßrigen stark sauren Elektrolyten, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder ein Gemisch davon.

Die Säurekonzentration im wäßrigen Elektrolysebad ist bevorzugt ca. 90–300 g/l (bezogen auf die Gesamtmenge des Bades) und mehr bevorzugt 120–250 g/l. Schwefelsäure ist dabei bevorzugt, denn sie liefert Oxidschichten von architektonischen Anforderungen genügender Qualität, d. h. diese Schichten haben die richtige Härte, Dicke und Korrosionsbeständigkeit für Außenanwendung.

Es ist von Vorteil, wenn das Anodisierbad auch eine bestimmte Menge an Aluminium enthält; dies kann durch Zusatz geeigneter Aluminiumverbindungen, wie beispielsweise Aluminiumsulfat erreicht werden. Die im Bad anwesende Menge an Aluminium sollte 1–10 g/l, vorzugsweise 1–5 g/l betragen.

Zur Anwendung gelangt Gleichstrom mit einer Stromdichte von etwa 0,54–2,7 A/dm<sup>2</sup>, mehr bevorzugt 1,08–2,2 A/dm<sup>2</sup> und noch mehr bevorzugt von 1,6–2,2 A/dm<sup>2</sup>.

Der Ausdruck "Gleichstrom", wie er hier verwendet wird, ist so zu verstehen, daß er nicht nur Gleichstrom im strikten Sinne des Wortes umfaßt, sondern auch im wesentlichen identisch wirkende Stromarten, d. h. solche, die durch vollständige Gleichrichtung von einphasigem Wechselstrom oder durch Gleichrichtung von dreiphasigem Wechselstrom erzeugt werden.

Als Temperatur des Anodisierbades wird zweckmäßig Raumtemperatur eingehalten, d. h. ein Bereich von 13–32°C, bevorzugt etwa 18–24°C und noch mehr bevorzugt etwa 20–22°C. Es kann deshalb angebracht sein, Temperaturregler einzusetzen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Anodisierbedingungen bevorzugt so gewählt, daß eine poröse anodische Oxidschicht von ca. 20–30 Mikron Dicke entsteht, die in einer dem Fachmann geläufigen Weise erhalten werden kann.

Gemäß der Erfindung wird das anodisierte Werkstück aus Aluminium oder Aluminiumlegierung dann einer Behandlung mit Wechselstrom unterworfen und zwar in einer wäßrigen stark sauren Elektrolytlösung, die 1–15 Vol.-%, bevorzugt 1–10 Vol.-% einer organischen Carbonsäure enthält, die mindestens eine reaktive Gruppe am C-Atom in  $\alpha$ -Position trägt, wobei diese reaktive Gruppe eine Hydroxy-, Amino-, Keto- oder Carboxylgruppe sein kann.

Es wurde gefunden, daß man durch Behandlung des anodisierten Werkstückes mit Wechselstrom vor der elektrolytischen Färbung unter Einsatz der oben beschriebenen Elektrolytlösung zu mittleren bis hellen Farbtönen auf Aluminium gelangen kann, die selbst Töne im Blau- und Grün-Bereich einschließen.

Beispiele für organische Carbonsäuren sind Glykol- (Hydroxyessig-), Milch- (Hydroxypropion-), Äpfel- (Hydroxybernstein-), Oxal-, Brenztrauben- und Aminoessig-säure und Gemische davon. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Anwendung von Glykolsäure bevorzugt.

Es wurde weiter gefunden, daß die Verwendung von gewissen mehrwertigen Alkoholen zusammen mit den vorher erwähnten Carbonsäuren bei der Behandlung mit Wechselstrom zu zusätzlichen hellen bis mittleren Farbtönen führt, insbesondere im Blau- und Blaugrau-Bereich.

Deshalb enthält in einer weiteren Ausführungsform des erfinderischen Verfahrens das Elektrolytbad der Wechselstrom-Behandlung zusätzlich ca. 1–15 Vol.-%, bevorzugt 1–10 Vol.-% eines mehrwertigen Alkohols mit 3–6 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft zu nennen sind Glycerin, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Mannitol und Sorbitol, davon bevorzugt ist Glycerin.

Insbesondere bevorzugt enthält das Elektrolytbad bei der Wechselstrom-Behandlung gleiche Mengen an beiden Komponenten, nämlich 1–10 Vol.-% an organischer Carbonsäure wie auch an mehrwertigem Alkohol.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die gewünschten hellen bis mittleren Farbtöne auch dann erhalten werden, wenn diese Zusätze bereits schon im Anodisierbad vorhanden sind, so daß in einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens für Anodisierung und Wechselstrom-Behandlung dasselbe Bad benützt wird.

Für die Behandlung mit Wechselstrom ist Schwefelsäure als Elektrolyt bevorzugt.

Die Spannung des Wechselstroms beträgt etwa 5–25 Volt, bevorzugt 10–20 Volt, noch mehr bevorzugt 12–18 Volt und meist bevorzugt 12–15 Volt, um Farbtöne im Blaubereich zu erhalten, und 15–18 Volt, um Farbtöne im Grünbereich zu erhalten. Die Anwendungsdauer liegt zwischen 1–25 Minuten. Die Wellenform kann beispielsweise symmetrisch und/oder asymmetrisch, pulsierend anodisch und/oder kathodisch sein mit quadratischem oder sinusförmigem Ausstoß. Der Strom kann kontinuierlich oder diskontinuierlich angewendet werden.

Das Bad für die Wechselstrom-Behandlung hat eine Temperatur von etwa 13–32°C und bevorzugt zwischen 18–24°C.

Das so vorbehandelte anodische Aluminium wird dann einer Elektrolyse unter an sich üblichen Bedingungen unterworfen, wobei ein oder mehrere farbgebende Agenzien in den Poren der Oxidschicht abgelagert werden. Das elektrolytische Färbebad enthält neben Wasser eine starke Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, in einer Konzentration von 5–50 g/l bezogen auf die Gesamtmenge des Bades.

Üblicherweise wird für die Farbablagerung Wechselstrom verwendet und zwar mit einer Spannung im

Stromdauer (Minuten)	Farbe
0,5	hellblau
1,0	blau
2,0	hellgrün
3,0	dunkelgrün

Dabei wurde festgestellt, daß tiefere Farbtöne einschließlich solcher im blauen, blaugrauen, grünen und grüngrauen Bereich erhalten werden, wenn man auf einer oder mehreren Stufen des Verfahrens "Wartezeiten" einhält, während welcher praktisch kein Strom durch die Elektrolytlösung fließt. Die Dauer dieser stromlosen Warteperioden beträgt insgesamt bevorzugt zwischen 0,5—30 Minuten.

Vorteilhaft wird eine solche Warteperiode im Anschluß an die Behandlung mit Wechselstrom gemäß Stufe b) und vor der elektrolytischen Färbung gemäß Stufe c) eingehalten.

Beispielsweise wird das Aluminiumstück, nachdem es aus der Lösung für die Behandlung mit Wechselstrom gemäß Stufe b) entfernt worden ist, in die elektrolytische Färbelösung für Stufe c) (oder in eine andere Elektrolytlösung von praktisch gleicher Säurestärke wie das Färbbad) eingeführt und hier für eine bestimmte Zeit ohne Strom belassen, wonach dann die elektrolytische Behandlung gemäß der Erfindung fortgesetzt wird. Wird vor dem elektrolytischen Färben eine Vorbehandlung mit Gleichstrom durchgeführt, wie oben erwähnt, so hält man die stromlose "Warteperiode" normalerweise vor der Vorbehandlung mit Gleichstrom ein. Eine solche Wartezeit, i. a. von etwa 5 Minuten Dauer, kann zusätzlich noch zwischen Gleichstrom-Vorbehandlung und elektrolytischen Färbevorgang eingeschoben werden.

Dabei ist es bevorzugt, daß das Werkstück nach durchgeführter Stufe b) zunächst in ebendieser Lösung (oder in einer anderen Elektrolytlösung von damit vergleichbarer Säurestärke) für eine bestimmte Zeit stromlos belassen wird, dann in die elektrolytische Färbelösung gemäß Stufe c) (oder in eine andere Elektrolytlösung mit praktisch gleicher Säurestärke) überführt wird, wo eine oder mehrere zusätzliche Wartezeiten ohne Strom vor der elektrolytischen Färbung nach c), wie oben beschrieben, eingehalten werden. Die anfängliche Wartezeit im Bad gemäß b) dauert zwischen 1—20, bevorzugt 10—15 Minuten, während die folgenden Warteperioden zusammen etwa 4—10 Minuten betragen. Dabei wurde beobachtet, daß tiefere Farbtöne, einschließlich tieferer Blau- und Blaugrau-Töne bei der Wechselstrom-Behandlung mit niederen Spannungen und tieferer Grün-Töne bei höheren Spannungen, erreicht werden können, wenn die Dauer der Wartezeit in der Lösung gemäß b) (oder in einer Lösung mit äquivalenter Säurestärke) innerhalb des oben angegebenen Bereiches verlängert wird.

Mit der Möglichkeit, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere blaue, grüne und andere Farbtöne auf anodisiertem Aluminium und deren Legierungen bereitzustellen, wird ein seit langem bestehender Bedarf gedeckt, besonders was die gefärbten Aluminiumerzeugnisse im Bereich der Architektur anbelangt.

Im Anschluß an den elektrolytischen Färbevorgang können die Poren der anodischen Oxidschicht verschlossen werden durch Eintauchen in kochendes Wasser oder durch Imprägnieren mit wachs-ähnlichen Substanzen, oder auch durch Nachbehandlung mit geeigneten chemischen Substanzen, wie sie für solche Zwecke üblich sind.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann für alle Arten von Aluminium und Aluminiumlegierungen Anwendung finden, die auf übliche Weise anodisierbar und elektrolytisch anfärbbar sind. Solche einsetzbaren Legierungen sind an sich bekannt; sie enthalten mindestens 80%, und bevorzugt mindestens 95% an Aluminium.

In jedem der folgenden Beispiele wird als Aluminium-Werkstück eine Platte von ca. 10 × 15 cm bestehend aus Aluminiumlegierung Typ 1100 verwendet, die vorbehandelt worden ist durch Entfettung mit einem alkalischen Reinigungsmittel (zusammengesetzt aus 60—70 Gew.-% Borax, ca. 10% Natriumtripolyphosphat, ca. 5% Trinatriumphosphat, ca. 2% Natriumgluconat; den Rest bildet ein carboxyliertes Detergens) gefolgt von einem Tauchvorgang in eine wäßrige 6%ige Natriumhydroxid-Ätzlösung bei 15—16°C während ca. 5 Minuten.

Für die Anodisierung der Platte und ebenfalls für die anschließende Behandlung mit Wechselstrom wird ein 45 l Tank eingesetzt, der mit Stromquelle und Temperaturregler ausgestattet und mit der entsprechenden Elektrolytlösung gefüllt ist. Als Behälter für die Farbstufe dient ein mit Stromquelle ausgestatteter 18 l Tank. Im Anodisiertank ist das Aluminiumblech so angebracht, daß er als Anode der externen Stromquelle dient; weiter dienen 6 Streifen aus Aluminium-Spritzgußlegierung 6063-T6, jeder ungefähr 2 × 25 cm, als Gegenelektroden. Diese Gegenelektroden sind in zwei parallelen Reihen angeordnet, die auf jeder Seite vom Aluminiumblech gleichen Abstand haben. Die Elektroden werden vollständig in die Badflüssigkeit eingetaucht, sodann wird der Strom eingeschaltet.

In jedem Beispiel wird die Anodisierung unter Anwendung von Gleichstrom durchgeführt mit der jeweils dort angeführten Stromdichte und Zeitdauer.

Sofern nichts anderes angegeben ist, wird die Platte anschließend der Wechselstrom-Behandlung unterworfen; dabei gelangen die in Spalte b) der folgenden Tabelle I angeführte Spannung und Zeitdauer zur Anwendung.

Das Aluminiumblech wird dann aus dem Tank herausgenommen, mit Wasser gespült und in das entsprechende elektrolytische Färbbad übergeführt. Strom von der in Spalte c) der Tabelle I angeführten Spannung und Dauer wird angewendet.

Die auf dem Aluminiumblech erhaltenen Farbtöne sind in der letzten Spalte von Tabelle I angegeben.

In Tabelle II sind Resultate von mit einigen Mustern durchgeführten Standardtests in Bezug auf Bewetterungsechtheit und Korrosionsbeständigkeit zusammengestellt.

Wenn nichts anderes angegeben ist, ist die Temperatur des jeweils verwendeten Bades etwa 20—22°C.

## Vergleichsbeispiele 29—33

Es wird die allgemeine Verfahrensweise der Stufen a) und c), wie sie für die Beispiele 14—28 beschrieben ist, wiederholt unter Anwendung derselben Elektrolytbäder und derselben Strombedingungen für die Anodisierung. Die Strombedingungen für die elektrolytische Färbung gemäß c) sind in Tabelle I angeführt. Allerdings wird für diese Beispiele der Verfahrensschritt gemäß b) weggelassen. Die erhaltenen Bleche sind in roten bis schwarzen Tönen gefärbt.

Die gemäß den Beispielen 14—28 und gemäß den Vergleichsbeispielen 29—33 erhaltenen Aluminiumbleche werden dann Tests hinsichtlich Bewitterungsechtheit und Korrosionsbeständigkeit unterworfen. Die diesbezüglichen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle II wiedergegeben.

In Tabelle I haben die verschiedenen Spalten wie unten angezeigt die folgende Bedeutung:

b) Behandlung mit Wechselstrom

b<sub>1</sub> Strom (in Volt Wechselstrom)

b<sub>2</sub> Dauer (Minuten)

c) elektrolytischer Färbeschritt

c<sub>1</sub> Strom (in Volt)

c<sub>2</sub> Dauer (Minuten)

Außerdem werden in Tabelle I die folgenden Abkürzungen verwendet:

AC für Wechselstrom

DC für Gleichstrom.

Tabelle II

	Note gemäß Graumaßstab <sup>1)</sup> % Farbverlust	beobachtete Farbveränderung	Gewichts- verlust <sup>2)</sup> mg/dm <sup>2</sup>	Schein- leitwert <sup>3)</sup> (µS)	Korrosions- beständigkeit <sup>4)</sup>	5
<b>Beispiele</b>						
23	< 10	heller	2,6	11,0	10 (kein Angriff)	10
24	< 10	heller	5,0	7,5	10 (kein Angriff)	
25	< 10	heller	2,8	11,5	10 (kein Angriff)	
26	10	heller	2,2	8,0	10 (kein Angriff)	
27	< 10	heller	3,2	12,5	10 (kein Angriff)	
28	< 10	heller	3,4	12,0	10 (kein Angriff)	15
<b>Vergleichs- beispiele</b>						
32	10	dunkler	2,6	8,5	10 (kein Angriff)	20
33	10	dunkler	4,0	12,5	10 (kein Angriff)	

Legende zu Tabelle II:

- <sup>1)</sup> Die gefärbten Aluminium-Muster wurden auf einem Atlas Weather-O-meter 65 WRC getestet; Gesamtdauer der Bewetterung 7000 Stunden. Die Zahl 10 bedeutet einen Farbverlust von ca. 10%. Die nach erfolgtem Test beobachtete Farbveränderung, ob nach heller oder dunkler, ist ebenfalls angegeben.
- <sup>2)</sup> Gemäß Standardverfahren ISO 3210-1983 (E): Bestimmung der Qualität der anodischen Oxidschicht durch Messung des Masseverlustes nach dem Eintauchen in ein Phosphorsäure/Chromsäure-Gemisch.
- <sup>3)</sup> Scheinleitwert (µS), ermittelt gemäß dem Normverfahren ISO 2931-1983 (E).
- <sup>4)</sup> Ergebnisse des mit Kupfer/Essigsäure beschleunigten Salzsprühverfahrentests (CASS) gemäß ISO 3770-1976 (E).

## Beispiele 34 – 37 / Allgemeines Vorgehen

a) Anodisierung: Es wird die oben beschriebene Versuchsanordnung benutzt; Gleichstrom der Dichte 1,61 A/dm<sup>2</sup> wird während 35 Minuten durch ein Bad der folgenden Zusammensetzung geleitet:

165 g/l Schwefelsäure  
6 g/l Aluminium  
2 Vol.-% Glykolsäure  
2 Vol.-% Glycerin.

b) Behandlung mit Wechselstrom: Sie erfolgt in dem für Stufe a) verwendeten Bad mit einer Spannung von 14 Volt während 10 Minuten.

c) Elektrolytische Färbung: Das Aluminiumblech wird aus dem Anodisiertank entfernt, mit Wasser gespült und in das elektrolytische Färbebad überführt, das folgende Bestandteile hat:

15 g/l Schwefelsäure  
10 g/l Kupfersulfat  
20 g/l Magnesiumsulfat.

Wechselstrom mit einer Spannung von 14 Volt wird während zwei Minuten angewendet.

## Beispiel 34

i) Vor der Applikation von Wechselstrom in Stufe c) wird die Platte in dem Färbebad einer stromlosen Wartezeit von 20 Minuten ausgesetzt. Das erhaltene Aluminiumstück ist tiefblau gefärbt.

## Beispiel 35

- i) Im Anschluß an die Behandlung mit Wechselstrom gemäß Stufe b) wird das Werkstück in der für b) eingesetzten Elektrolytlösung belassen und zwar für eine stromlose Wartezeit von 5 Minuten. Dann wird das anodisierte Aluminiumstück aus dem Anodisierbad entfernt und in das Färbebad übergeführt.
- ii) Vor der Anwendung von Wechselstrom in Stufe c) wird das Aluminiumstück einer stromlosen Wartezeit von 10 Minuten unterworfen.

Die resultierende blaue Aluminiumfärbung ist etwas tiefer in der Färbung als die in Beispiel 34 erhaltene.

## Beispiel 36

Es wird gemäß der in Beispiel 35 beschriebenen Methode gearbeitet mit folgenden Abweichungen: das

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin die in Stufe b) verwendete wäßrige Elektrolytlösung 120—250 g/l der starken Säure und etwa 1—15 Vol.-% der organischen Carbonsäure enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—3, worin die in den Stufen a) und b) eingesetzte starke Säure Schwefelsäure ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—4, worin die Stufen a) und b) im gleichen Bad durchgeführt werden. 5
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, worin die in Stufe b) eingesetzte wäßrige Elektrolytlösung zusätzlich etwa 1—15 Vol.-% eines mehrwertigen Alkohols mit 3—6 C-Atomen enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, worin die organische Carbonsäure Glykolsäure ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, worin der mehrwertige Alkohol Glycerin ist. 10
9. Verfahren zum elektrolytischen Färben von Aluminium oder Aluminiumlegierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) ein Werkstück aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung in einer wäßrigen Elektrolytlösung, die 120—250 g/l Schwefelsäure enthält, unter Anwendung von Gleichstrom mit einer Stromdichte von 1,08—2,2 A/dm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur von 18—24°C anodisiert, wobei auf dem Werkstück eine poröse anodische Oxidschicht von mindestens 3 Mikron Dicke gebildet wird; 15
  - b) das erhaltene anodisierte Werkstück einer Behandlung mit Wechselstrom bei einer Spannung von ca. 10—25 Volt während 1—25 Minuten in einer wäßrigen Elektrolytlösung unterwirft, die 120—250 g/l Schwefelsäure, etwa 1—10 Vol.-% an Glykolsäure und etwa 1—10 Vol.-% an Glycerin enthält; und
  - c) das Werkstück elektrolytisch färbt unter Anwendung von Wechselstrom in einer wäßrigen Elektrolytlösung, welche ein Kupfersalz enthält. 20
10. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Werkstück im Anschluß an Stufe b) einer oder mehreren stromlosen Wartezeiten bei einer Gesamtdauer von 0,5—30 Minuten unterworfen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, worin die stromlose Wartezeit zumindest teilweise in der in Stufe c) verwendeten elektrolytischen Färbelösung (oder einer anderen Lösung von äquivalenter Säurestärke) vor der weiteren elektrolytischen Behandlung eingehalten wird. 25
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin im Anschluß an die stromlose Wartezeit und vor dem elektrolytischen Färben mit Wechselstrom das Werkstück in der elektrolytischen Färbelösung (oder einer Lösung mit äquivalenter Säurestärke) mit Gleichstrom behandelt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Werkstück vor der elektrolytischen Färbung gemäß Stufe c) in der elektrolytischen Färbelösung (oder einer anderen Lösung von äquivalenter Säurestärke) mit Gleichstrom behandelt wird. 30
14. Verfahren nach Anspruch 13, worin das Werkstück im Anschluß an die Behandlung mit Gleichstrom und vor der elektrolytischen Färbung gemäß Stufe c) einer stromlosen Warteperiode in der elektrolytischen Färbelösung (oder einer Lösung von äquivalenter Säurestärke) ausgesetzt wird. 35
15. Eine elektrolytische Färbelösung mit den Bestandteilen
- |               | g/l<br>Lösung |    |
|---------------|---------------|----|
| Schwefelsäure | 5—50          | 40 |
| Kupfersulfat  | 5—50          |    |
| Zinnsulfat    | 1—10          |    |
| Weinsäure     | 1—10          |    |
| Nickelacetat  | 1—10          | 45 |
| Borsäure      | 1—10          |    |
16. Ein Werkstück aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung, das gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1—14 elektrolytisch gefärbt wurde. 50

55

60

65